

热塑性弹性体技术与市场开发的动向及未来

竹村泰彦等著 路亚珊摘译 傅彦杰校

1956 年(可能是 1965 年——校者注), 壳牌化学公司利用由 Szwarc M 发现的阴离子聚合技术开发了苯乙烯-丁二烯类三嵌段共聚物(SBS), 自上市以后, 由于其结构多样化, 而相继开发出多种类型的聚合物。1980 年, Coran A Y 发表了在橡胶/树脂并用体系中引入动态硫化的技术, 促使烯烃类热塑性弹性体(TPV)迅速实现了商品化, 从而更进一步扩大了热塑性弹性体(TPE)的增长。1993 年, TPE 的消耗量超过了世界生胶消耗量(包括 NR, SR 及 TPE 在内)的 5%, 1994 年则超过了 SR 和 TPE 总消耗量的 8%。但是, 最近随着新型 TPE 的开发及生产厂家的增多, TPE 的增长率与过去相比有所下降。那么, TPE 的未来将如何呢?

本文将回顾 TPE 的发展史, 研究最近的 TPE 技术与市场开发动向及现状, 并以此为基础展望 TPE 的未来。

1 TPE 的分类

当初, TPE 是作为硫化橡胶的替代品而开发的。对我们有用的硫化橡胶制品, 是通过生胶、补强材料及硫化剂等辅助材料进行混炼、成型和硫化等多种工艺而得到的。橡胶工业是一种消耗能量和劳动力的产业, 因此, TPE 就像热塑性树脂那样, 可以进行成型和加工, 并能以较少的能耗和劳动力获得高效率产品。SBS 在高温下, 可以像塑料那样流动; 在使用温度(常温)下, 则可以表现出橡胶的弹性, 从而加速了 TPE 的开发和普及。

如同 SBS 所表现的那样, TPE 材料中必须包含两种组分: 一种是具有橡胶弹性的柔

性成分(软段), 另一种是相当于硫化橡胶的交联点、且可防止塑性变形、具有增强效果的分子约束成分(硬段)。由于认为软段具有各种生胶的组成和结构, 而硬段则包含各种树脂成分等, 因而开发出了多种类型的 TPE。

TPE 通常是根据硬段的分子约束形式和化学组成来分类。分子约束形式大致可以分为冻结相、结晶相、氢键和阴离子基团。硬段部分的化学成分包括聚苯乙烯(PS)、PP、PE、PU、聚酯及聚酰胺等树脂, 根据种类不同, 它们分别被称为聚苯乙烯类 TPE(SBC)、聚烯烃类 TPE(TPO)、PU 类 TPE(TPU)、聚酯类 TPE(TPEE)和聚酰胺类 TPE(TPAE)。此外, 还有日本特有的氯化烃类 TPE(TPVC)。

2 TPE 的发展史

如前所述, 众多的 TPE 被开发, 并推向了市场。自 1960 年以前的产生期开始, TPE 的发展史以 10 年为 1 代, 从第 1 代到第 4 代, 按每个时代中有代表性的 TPE 的开发年代顺序, 列出了它们的制造方法, 如表 1 所示。由表 1 可见, TPE 是为了满足替代硫化橡胶的需要和高分子化学技术的发展而开发的。第 1 代 TPE 初期, 拜耳公司利用先进的 PU 技术, 推出了含有软段的 PU(TPU)。而规范化 TPE 概念的确立, 则是在壳牌化学公司利用有机锂以优良的嵌段聚合物合成技术开发出 SBS 以后。自从开发了 SBS, 对 TPE 结构和性能的研究不断进行着, 通过微相分离结构来研究其性能, 也同样适用于其它各种嵌段聚合物。SBS 具有优异的橡胶弹性, 但是由于其硬段是含碳-碳双键的聚苯乙烯,

表 1 基本 TPE 的开发年代及其制造方法

年代/ 开发公司	TPE 的种类	制造方法
第 1 代 TPE		
1960 年/ 杜邦、拜耳	PU 类 TPE(TPU [*])	重加成反应
1965 年/ 壳牌化学	SBS 嵌段共聚物	锂系催化体系阴离子聚合
1967 年/ 三菱孟山都	氯化烃类 TPE(TPVC)	高相对分子质量、部分交联共混
第 2 代 TPE		
1972 年/ 尤尼罗伊尔化学	聚烯烃类 TPE(TPO)	V 系齐格勒催化体系的 EPM 与 PP 共混
1972 年/ 杜邦	聚酯类 TPE(TPEE)	重缩聚反应
1972 年/ 壳牌化学	SEBS	SBS 的氢加成
1974 年/ 日本合成橡胶	间规立构 1, 2-聚丁二烯	钴系齐格勒催化体系溶液聚合
第 3 代 TPE		
1981 年/ 孟山都	动态硫化 TPO(TPV)	EPDM/ PP 的动态硫化
1982 年/ Atochem	聚酰胺类 TPE(TPAE)	重缩聚反应
1985 年/ 孟山都	耐油性动态硫化 TPO(TPV)	NBR/ PP 的动态硫化
1987 年/ 大金工业	氟化类 TPE	碘辐射聚合
1988 年/ 壳牌化学、旭化成工业	嵌入官能团的 SEBS	官能团嵌入 SEBS
第 4 代 TPE		
1990 年以后	优异的 TPE 尚未发现	—

注: *TPU 的概念是在壳牌公司开发出 SBS 以后才确立的。

故其耐油、耐热变形、耐热老化、耐天候等性能都很差。为了克服这些缺点,又研制了各种嵌段聚合物。即推出了将 SBS 中的 C=C 不饱和键以氢加成的方式达到饱和化的 SEBS,或以比 PS 作为硬段的更具耐热性、耐油性的芳香族聚酯(TPEE)和聚酰胺(TPAE)等第 2 代和第 3 代 TPE。另外,通过改进齐格勒催化体系,得到了由 EPM 和 PP 共混的 TPE(TPO),它是在第 2 代 TPE 初期,由尤尼罗伊尔化学公司首先开发的。为了改善其拉伸强度、扯断伸长率、压缩永久变形及耐油性等性能,孟山都公司引入了动态硫化技术,推出了第 3 代 TPE——TPV。

随着各种 TPE 的相继开发,TPE 的需求也以惊人速度增长。从 1959~1988 年世界主要 TPE 的需求变化来看,此间总量的年增长率为 25%,1970~1980 年的年增长率为 9.2%,1980~1985 年为 9.0%,1985~1988 年为 5.3%。

表 2 列出了由国际合成橡胶生产者协会(IISRP)统计的 90 年代各种橡胶的消耗量。由表 2 可见,与硫化橡胶用生胶的停滞状态相比,TPE 的增长率很高。TPE 化比例和

SR 中的 TPE 比例分别约为:1994 年 5.5%和 8.5%,1995 年 5.6%和 8.6%,1999 年 6.5%和 9.8%(这些数据是 IISRP 于 1995 年初发表的,1995 年为推算值,1999 年为预测值)。这不仅与硫化橡胶的 TPE 化发展有关,也与 TPE 的用途扩大相关。与以往用于替代硫化橡胶相比,最近树脂改性(树脂混合物)的用途也得到了迅速扩大。在树脂改性范畴内需求量的增长率比橡胶高出 10%左右,可以看出 TPE 会有一个迅速的增长。

80 年代后期,继高性能的氟化类 TPE 之后,具有高功能官能团的 SEBS 上市了,虽然在表 1 中没有记载,但最近也正在进行研究、开发高性能的液晶型酯类 TPE、PU 类 TPE 及离子交联型 TPE,现在还在进一步研究有新特征的 TPE。

3 TPE 近况及技术与市场开发动向

如前所述,TPE 得到了飞速发展,由于其制造方法和结构的多样性,有众多的厂家进行生产和销售。这预示着将呈现 TPE 由橡胶厂、塑料厂和配方设计者等相互竞争的局面。

表 2 90 年代生胶消耗量的变化¹⁾

项 目	1990 年消耗 量/kt	1991 年		1992 年		1993 年		1994 年		1995 年		1999 年	
		消耗 量/kt	增长 率/%	消耗 量/kt	增长 率/%	消耗 量/kt	增长 率/%	消耗 量/kt	增长 率/%	消耗 量/kt	增长 率/%	消耗 量/kt	增长 率/%
生胶													
SR	9 941	9 656	—	9 660	—	8 967	—	9 022	—	9 666	—	10 962	—
NR	4 997	4 927	—	5 168	—	5 182	—	5 425	—	5 594	—	6 264	—
总计	14 938	14 583	2.4	14 828	1.7	14 149	4.6	14 447	2.1	15 259	5.6	17 226	3.6
TPE	671	702	4.6	737	5.0	766	3.9	833	8.7	909	9.1	1 188	7.4
TPE 化比													
例 ^{2)/%}	4.30		4.59		4.73		5.14		5.45		5.62		6.45
SR 中的													
TPE ^{3)/%}	6.32		6.78		7.09		7.87		8.45		8.60		9.78

注: 1)表中的增长率是指与上一年相比的数据; 2)TPE/(生胶+TPE); 3)TPE/(SR+TPE)。
1994 年世界主要地区各类 TPE 的消耗量如表 3 所示。

表 3 1994 年日本、北美及西欧主要 TPE 的消耗量

TPE 种类	日本 ¹⁾	北美 ²⁾	西欧 ³⁾	总计
SBC	35	200	117	352
(加氢类)	(6) ⁴⁾	不详	不详	—
TPO	20~30	122.5	99	241.5~251.5
(TPV)	(2) ⁵⁾	不详	(20) ⁵⁾	—
TPVC	25~30	不详	不详	25~30
TPU	9.5	41.5	31	82
TPEE	5	27.5	不详	32.5
TPAE	1	不详	5	6.5
间规立构				
1,2-BR	18 ⁶⁾	—	—	18
其它	不详	33.5	8	41.5
总计	114~129	425	260	799~814

注: 1)笔者推算值(TPU 数据援引 TPU 座谈会的资料); 2)文献[18]; 3)文献[19]; 4)SBC 中的值; 5)TPO 中的值; 6)包含出口部分。

由于不同地区 TPE 消耗量数据的出处不同, 因此很难进行比较, 假定各地 TPE 的消耗量在生胶消耗量中所占比例相同, 那么就可以计算出日本 TPE 消耗量约为 16 万 t, 但这个数字比表 3 所列的数据要大。在各种 TPE 中, 用量最大的是世界通用的 SBC, 其次是 TPO, 在欧美, 这两种 TPE 占全部 TPE 的 80%左右, 而在日本, 它们占全部 TPE 的 50%左右, 加上几乎与 SBC 和 TPO 同量的 TPVC, 成为三大 TPE。这是因为欧美把

TPVC 作为软质 PVC 改性剂, 而不算作 TPE。相反, 在日本, 高刚性的缓冲器用 PP/EP(D)M/滑石粉复合材料, 也不包含在 TPO 内。

1986 年 TPE 的消耗量中, 美国约为 18 万 t, 西欧 20 万 t, 日本 7 万 t, 可以看到迅速增长的 TPE 市场及其发展趋势, 以下就对主要的 TPE 分别进行阐述。

3.1 苯乙烯类 TPE(SBC)

被称为 TPE 始祖的 SBC, 是世界上需求量最大的 TPE。目前, 以聚丁二烯、聚异戊二烯、氢化的乙烯-丁烯共聚体(EB)及乙烯-丙烯共聚体(EP)作为软段的 SBC 分别称作 SBS, SIS, SEBS 和 SEPS。这些 SBC 在 TPE 中最具橡胶特性, 1994 年日本 SBC 的需求量约为 3.5 万 t。其中 SBS 需求量最大, 占 60%~70%, SIS 占 20%。最近氢化类聚合物的需求也很大, 技术开发较活跃。

SBS 主要用于鞋底、PS-PPE(聚苯基醚)的抗冲击改性、胶粘剂、沥青改性等, 但目前由于鞋底的生产多移至海外进行, 为了提高质量管理, 而引入沥青预混方式, 这使其改性用 SBS 的需求量大大增加。以 SBS 改性的 PS 多用于食品包装用的发泡托盘(片)和牛奶密封容器等。而 SBS 作为热熔胶的需求量也较大。

约 90% 的 SIS 一直是用作粘合剂。1993 年克拉莱公司推出了减震性能优良的

高乙烯基型 SIS 及其氢化物, 共有 VS-1(乙烯基质量分数约为 70%)和 VS-3(乙烯基质量分数约为 50%)两个品种, 它们的玻璃化温度分别为 8 和 -17 °C, 虽然耐寒性能很差, 但在室温下的 $\tan \delta$ 值较大, 因此具有优良的减震性能。

使 SBS 耐热性能提高的 SEBS, 可用于各种树脂抗冲击改性和粘合剂中, 尤其是最近用作与 PP 或油混合级别的 TPE 的需求不断增加。SEBS 改性 PP 可用作汽车的仪表盘, SEBS 改性 PPE 可用作汽车内外装饰材料 and 家电用品, 而后者中的 SEBS 作为 PPE 和 PP 或 PE 复合体系的相容剂, 也在研究之中。具有官能团的 SEBS 对于这些树脂的改性, 特别是以工程塑料和热固性树脂为代表的极性树脂的改性效果良好。为此, 壳牌化学公司和旭化成工业公司合作开拓市场。未改性 SEBS 改性各种树脂的改性效果比较如表 4 所示。

在日本, 旭化成工业公司生产了 SEBS, 1990 年克 拉莱公司生产了 SEPS。SEPS 的粘合性能优于 SEBS, 可以用作对聚烯烃的粘

合力大的粘合剂, 随着粘合剂用途的开发, 正在扩大与 SEBS 同样的用途。

三菱化学、住友化学工业和阿隆化成 3 家公司将 SEBS 用于从医疗器械到汽车零部件等广阔领域。最近, 由于共混技术的提高, 大成塑料/三菱化学公司开发出适用于 ABS 树脂和聚碳酸酯等各种成型的 TPE, 理研塑料工业公司也开发了具有同样功能的 TPE, 并加入了 SBC 市场。SEBS 的耐热老化性能虽然得到了改善, 但由于 PS 冻结相而形成的约束, 导致其耐热变形性极差。这种改进对于玻璃化温度(T_g)较高的聚 2, 4-二甲基亚苯基氧化物等的互混很有效。目前三菱化学公司正致力于通过引入氢交联(相当于后硫化), 以牺牲 TPE 反复使用的特点为代价, 将其耐热变形性改善到与硫化橡胶相近的程度。

如前所述, 过去 SBC 的耐热变形性和耐油性较差。最近, 日本合成橡胶公司开发了一种在链末端接以假 PE 结构(结晶块“C”)的新型 TPE——SEBC。它有可能用作芳香族类聚合物和聚烯烃的改性材料或它们的相容剂。

在利用 SEBS 时, 开发了一种具有独特性能的材料。它是把 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuI} \cdot \text{RbCl}$ 系的离子导电粉末分散到 SEBS 中, 并浸入 PP 无纺布中制成的。与传统的 LiClO_4 聚环氧乙烷相比, 电导率较高, 且对温度的依赖性较小, 成为纸张用固体电解质。它的详细情况虽不太清楚, 但在氢化丁苯橡胶/沥青(质量比约 1/9)体系中可以观察到, 氢化丁苯橡胶形成明显的立体网格结构的高分子凝胶。它可以形成具有形状记忆特性的软质 TPE。普利司通利用此原理, 开发了冲击吸收性和防震性能优良的“MCS-CG”。这种低硬度的 TPE 可以用作滑雪靴的冲击吸收材料和便携式电话的密封材料, 同时, 将其掺入 NR 和 EPDM 中得到的超软质橡胶, 则可应用于防震支架和密封材料等中。

表 4 各种树脂耐冲击性能的改进效果

树 脂	SEBS	改性SEBS
工程塑料		
聚酰胺	未变	大
聚酯	未变	中
聚苯醚	大	大
聚甲醛	未变	中
聚碳酸酯	未变	中
聚苯基硫化物	未变	中
通用塑料		
PE	大	大
PP	大	大
聚苯乙烯	大	大
ABS 树脂	小	小
PVC	小	小
热固性树脂		
不饱和聚酯	中	大
环氧树脂	未变	大
苯酚树脂	未变	大
DAP 树脂	未变	大

日本对 SBC 的开发非常活跃, 一直不断进行技术与市场的开拓, 旭化成工业公司于 1995 年增设了 SEBS 设备; 克拉莱公司继 1990 年新建设备之后, 又于 1995 年进行了改造, 年生产能力增加到 7 000 t; 日本合成橡胶公司也于 1992 年设置了年生产能力为 2 000 t 的设备。从世界范围来看, 壳牌化学公司在法国增设了年生产能力为 2 万 t 的 SEBS 设备, 埃克森化学和道化学两家公司的合并公司 Dexco 聚合物公司、西班牙的 Pepsol Quimica 公司及中国台湾省的奇美产业公司等也加入了 SBS 市场。

3.2 聚烯烃类 TPE(TPO)

如前所述, TPO 可以分为传统的单独混用或部分交联型(单独的 TPO 或 *s*-TPO)、动态硫化型(TPV 或 *v*-TPO, 或完全交联型 TPO)两种。前者又可分为树脂与橡胶机械混合的普通 TPO、在树脂聚合过程中加入共聚单体的橡胶以及在同一反应中聚合而成的支化 TPO(反应 TPO 或 *i*-TPO)。这些 TPO 的硬段多是耐热性能良好的 PP。在日本, 主要从事 TPO 生产和销售的多是 PP 生产厂, 而在 TPE 发达的美国, 则已从 PP 生产厂转移到共混制造厂(反应 TPO 当然还是由 PP 生产厂制造)。

TPO 基本上是由饱和型烯烃类聚合物组成, 因其耐热性和耐候性能优良, 从 80 年代起, 日本 TPO 的需求量猛增。据不完全统计, 需求量达到 2 万 ~ 3 万 t, 其中大多为传统型 TPO, 而 TPV 的需求量还较少, 估计为 2 000 t 左右。这与欧美不同, 特别是在美国, TPV 的比例较高, 但是它包括了在日本的部分交联型且具有优良永久变形的产品。

TPO 的 70% 用于汽车行业, 30% 用于弱电产品、电线电缆及土木建材。其中用于汽车方面的 TPO 有一个时期主要用作缓冲器和挡泥板, 随着缓冲器的高刚性化, TPO 的用量减小, 相反, 随着汽车内部装饰材料等的增多, 其用量迅速增大。由于作为 TPO 制造

厂家的 PP 生产厂的加入, 目前 TPE 事业统一联合的动向也相当活跃。

如前所述, 单纯混合型 TPO 大量用于汽车挡泥板和替代 PU 的缓冲器中。而最近, 由于在缓冲器中不使用高刚性的 TPO, 而改用高性能的复合 PP, 使其用量下降。但是, 由于开发了低线膨胀型 TPO 和易喷漆技术, 以及在车体侧向保护杆和气囊中的应用, 其需求量有可能回升。对于部分交联型 TPO, 在环境保护政策要求汽车材料轻量化、脱卤素和再循环的过程中, 三井石油化学工业公司将它作为 PVC 的替代材料而用作汽车的表面材料, 另外, 还将它作为硫化橡胶和 PVC 的替代材料而用于超高相对分子质量 PE 的共挤出及玻璃槽中。对于该类型的 TPE, 旭化成工业公司于 1989 年引进了 Dexter 技术, 又于 1995 年与已引进此项技术的昭和电工公司和日本石油化学公司的聚烯烃部门联合, 使日本 TPO 市场重新组合。

关于 TPV, 孟山都公司不仅收购了拜耳和 BP 化学公司的 TPO 部门, 又于 1991 年与埃克森化学公司合并设立了 AES 公司, 在此生产了 PP/EPDM 类 TPV “Santoprene” 等, 扩大了世界范围的应用。AES 日本公司当初主要是在日本国内进行生产和销售, 但由于日元升值, 而转向美国出口。由于开发了水发泡挤出成型技术, Santoprene 可以替代用于汽车刮水器和玻璃密封条中的 EPDM 硫化胶, 使其需求量大增。AES 日本公司将具有耐油性的 TPV “Geolast” 和 IIR 类 “Trefsin” 也投放日本市场, 以促进 TPV 市场的繁荣。

最近, 日本合成橡胶公司开发出了新型 TPO “PP/DR1320P 合金”, 它是利用与 PP 的共混而发挥各自性能的高丁烯型氢化丁苯橡胶(Dynaron HSBR, 以下简称 DR-HSBR)制成的, 由于其 PP 相形成直径约为 20 nm 的结构, 使其成为软质透明的 TPO。它克服了传统型 TPO 不耐刺扎的缺点, 表现了与

TPVC 相近的性能。因此可用于文具盒、切割减震垫、各种胶片、清扫机缓冲器以及 PP 合用制成双色浴盆等, 市场需要量很大。

日本合成橡胶公司开发出可安全控制的新型嵌段 TPO“DR CEBC”。它具有与前述 PE 分子链两末端“C”相似的结构, 是一种具有优良流动性和耐油性的 TPE, 由于它对 PP 的抗冲击改性效果良好, 而大量用于制造汽车仪表盘。这种具有特殊结构的新型 TPO, 可使 HDPE 软质化, 并可提高拉伸强度。另外, 由于 EB 部分为高丁烯型, 还可用作 PP 和 HDPE 的相容剂, 改善共混物的耐冲击性。

与 TPO 有关的主要技术有以金属茂催化剂制造的乙烯和高级 α -烯烃共聚合体。使用该催化剂, 可以合成塑料和弹性体范畴内相对分子质量分布窄的产品, 它由埃克森化学和 Exact Daw 化学公司命名为 Engage 而推向市场。在日本, 三井石油化学工业和三菱化学等公司也在认真地进行这方面的市场研究。这种聚合物虽然很适用于胶片, 但也有可能用作 PP 等树脂的改性材料。以金属茂催化剂对烯烃类嵌段聚合物的研究目前尚处于探索阶段。

3.3 氯化烃类 TPE(TPVC)

日本特有的氯化烃类 TPE——TPVC, 是由三菱化学公司开发的, 它具有优良的耐候性、耐油性和耐刺扎性, 其需求量为 2.5 万~3.0 万 t, 其中约 70% 用于汽车行业。由于以往高相对分子质量 PVC 和部分交联 PVC 等特殊 PVC 与可塑化 PVC 的共混体系的压缩永久变形较差, 因此各公司正将与部分交联 NBR 的“合金”推向市场。

最近, 三菱化学 MKB 公司已将与丙烯酸酯橡胶或氯化聚烯烃共混的 PVC 投放市场。由于这些 TPVC 的材料中含有氯, 且存在着有关环境保护的废弃物处理问题, 导致最近有下降的趋势。但是由于价格便宜, 且耐久性能较高, 目前尚难以割舍。随着产品

性能的提高, 三菱化学 MKB 公司准备向海外的汽车相关企业等出口, 包括向美国和泰国的出口, 因此 TPVC 在国际上的地位仍将存在。

3.4 PU 类 TPE(TPU)

TPU 是拥有最悠久历史的 TPE, 其软段有聚多元醇和聚酯两种。据 1995 年 TPU 座谈会的资料显示, 其需求量为 9 870 t。

由于 TPU 具有优良的机械性能、耐磨性、耐寒性、耐油性和耐屈挠性等, 广泛用于制造运动鞋、软管、输送带、纸尿裤等薄膜以及无噪传动零件等各种制品, 但由于存在着不能大量使用的缺点, 使它的需求量停留在上述的 1 万 t 左右。

3.5 聚酯类 TPE(TPEE)

TPEE 的硬段由芳香族聚酯构成, 软段有脂肪族聚醚和聚酯两种, 它的需求量约为 5 000 t。TPEE 具有优良的耐热性、耐候性、耐油性、耐疲劳性和机械性能, 广泛用于汽车保护罩、家电用挠性线、胶质开关等制品。特别是汽车等速无接头带, 以往使用耐候性极差的 CR, 继欧美之后日本也改用了 TPEE, 今后的潜力很大。

TPEE 曾存在着难以获得低硬度品的问题, 为此, 日本积水化学工业公司开发了在 TPEE 硬段中引入液晶的新品种, 从而解决了这一问题。之后, 帝人公司也生产出以改善耐热性和抗水解性的聚丁烯萘作为硬段的新型 TPEE。

3.6 聚酰胺类 TPE(TPAE)

TPAE 的硬段可在尼龙 6, 66, 11 和 12 中挑选, 软段为聚醚或聚酯。现在, 宇部兴产公司业已生产出以尼龙 12 作为硬段的产品, 但是市场需求很小, 仅为 1 000 t。TPAE 多用于滑雪靴、球拍、ABS 树脂用防静电剂等小制品。

最近, 还正在研究以聚异丁烯作为软段的新型 TPAE。

3.7 氯化聚烯烃类 TPE

通过控制 PE 种类、氯质量分数及结晶程度等, 可以将 PE 氯化后得到的氯化聚乙烯(CPE)制成从树脂型到橡胶型的各种产品。氯化聚烯烃类 TPE 可以用于 TPE 橡胶罗盘和衬里片材等。但其耐热性和压缩永久变形受到一定限制。橡胶型 TPE 与多种聚合物的相容性良好, 与其它聚合物共混后通过动态硫化可以获得良好的性能。杜邦公司的 Alcrin 是一种氯化聚乙烯的聚合物交联体合金, 由于它与橡胶(中丙烯腈 NBR)的性能极其相似, 故命名为“热塑性橡胶 MPR (Melt Processible Rubber)”。Alcrin 具有优良的耐寒、耐油、耐热、耐候等性能。日本于 1989 年才开始市场开发, 1993 年部分产品已实现了国产化。

3.8 间规立构 1, 2-BR (Syn-1, 2-BR)

间规立构 1, 2-BR 是世界上只有日本合成橡胶公司进行生产和销售的 TPE (JSR-RB), 其需求量(包括出口部分)仅次于三大 TPE, 约为 1.8 万 t。继用于炭黑和橡胶助剂的热融袋之后, RB 和 SBS, SR 的混合物又用作加工性和手感优良的中间层材料。另外,

在 SBS 鞋底中加入 RB, 由于流动性的改善, 从而可以制造出与硫化橡胶外观同样没有水纹的防滑鞋底, 这在欧洲的高级休闲中心需求量很大。

4 TPE 的未来展望

以上仅以 SBC 和 TPO 为重点, 概述了 TPE 活跃的技术和市场发展动向。以汽车为代表的众多产业, 正致力于向国际化方向发展, 如果考虑到与地球环境保护密切相关的轻量化、节约资源和物资再循环等问题, TPE 的发展就显得越发重要。

TPE 的未来将向以下几个方面发展:

(1) 采用全新技术制造的新型 TPE 的出现;

(2) TPE 复合技术的发展;

(3) 具有耐久性的交联型 TPE 的发展;

(4) 与生态学、物资再循环相关的新需求的创立;

(5) 在使用高性能 TPE 的高附加值产品领域中, TPE 新市场的开发。

译自“日本ゴム协会誌”, 69[9],
578~588(1996)

中橡集团成立

经国家经贸委批准、国家工商管理局核准登记, 以中联橡胶(集团)总公司为核心组建的中橡集团, 于 1997 年 10 月 7 日正式成立。

中橡集团是以中联橡胶(集团)总公司为母体, 以 9 家全资和控股公司为紧密层, 以 8 家参股公司为半紧密层, 以拥有原中联橡胶总公司股份的 82 家大、中型橡胶联营企业为松散层组成的行业集团公司。母公司为中橡集团的办事机构。

橡胶工业是汽车、石油化工等国民经济四大支柱产业的直接配套产业, 其产品也广

泛用于工业、农业、建筑、国防以及人民生活等各个领域。但由于多年计划经济体制的束缚, 企业多、小、散, 设备、管理也较落后, 产品质量上不去, 难以参与国内外市场的竞争。只有实行大集团、大公司战略, 才能使橡胶工业保持健康、协调的发展。为此, 化工部决定成立中橡集团, 为行业联合和母公司的发展、壮大争取了一个新的契机。中橡集团将紧紧抓住这一有利时机, 发挥优势, 规范内部管理, 搞好企业兼并和重组, 建立高效能、高效益的运转体系, 努力建设成具有较强竞争力的联合大公司, 向跨国公司的行列迈进。

(中联橡胶总公司 钟 英供稿)